

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05320860

PUBLICATION DATE : 07-12-93

APPLICATION DATE : 18-05-92

APPLICATION NUMBER : 04149007

APPLICANT : TOSOH CORP;

INVENTOR : ARAKAWA TOSHIHIKO;

INT.CL. : C23C 4/10 C01G 25/02

TITLE : ZIRCONIA POWDER FOR THERMAL SPRAYING

ABSTRACT : PURPOSE: To form a melt-sprayed film which is uniform and has high adhesive efficiency and excels in heat resistance, hardness erosion resistance, corrosion resistance and strength by using, as thermal spraying zirconia powder, powder of specific light packed bulk density and granule diameter.

CONSTITUTION: A zirconia hydrated sol contg. compound of alkaline earth metal. such as Mg and Ca and rare earth elements, such as Y and Ce changing into a stabilizer by calcination is given spray drying to turn into a granulated sol, which is calcined at 600-1200°C and crushed to <1µm average particle diameter to make it slurry. After the slurry is given viscosity adjustment to 500-2500cp, it is calcined at 100-1200°C, causing thermal spraying zirconia powder in which a zirconia powder having light packed bulk density of 1/6-1/4 of the theoretical density and <25µm granule diameter amounts to 50wt.% of the whole. Even if the powder is used in a thermal spraying method with a low temp. heat source, a melt-sprayed film where unmelt parts are not formed and which excels in fluidity and does not clog a feed tube and excels in heat resistance, hardness, erosion resistance, strength and corrosion resistance is formed with high adhesive efficiency.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平5-320860

(43) 公開日 平成5年(1993)12月7日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 4/10				
C 0 1 G 25/02				

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平4-149007

(22) 出願日 平成4年(1992)5月18日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 松村 浩行

山口県新南陽市椎木町1番5号

(72) 発明者 荒川 敏彦

山口県新南陽市政所4丁目10番3号

(54) 【発明の名称】 溶射用ジルコニア粉末

(57) 【要約】

【構成】 軽装嵩密度が粉末の理論密度の1/6～1/4であり、かつ、顆粒径25μm以下のものが50wt%以上含まれていることを特徴とする、溶射用ジルコニア粉末。

【効果】 熱源の温度が低い溶射法に使用しても、溶射時に未熔融部分が生ぜず、搬送ガスによって壊されにくく、しかも流動性にすぐれており、そのため、内径2mm以下のパウダーチューブ内でも閉塞することなく、単位時間当たりの供給量を安定させることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 軽装嵩密度が粉末の理論密度の $1/6 \sim 1/4$ であり、かつ、顆粒径 $25 \mu\text{m}$ 以下のものが $50 \text{ wt} \%$ 以上含まれていることを特徴とする、溶射用ジルコニア粉末。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、溶射用ジルコニア粉末に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般的に、溶射用ジルコニア粉末は、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の大きさに造粒されたものが窒素、アルゴン、水素、ヘリウムなどのプラズマ炎を熱源とするプラズマ溶射に使用されている。酸素、アセチレンなどの燃焼炎を熱源とするガスフレーム溶射、アーク溶射、爆発溶射などに使用されないのは、それらの燃焼炎の温度が約 $3000^\circ\text{C}$ であって融点 $2500 \sim 2700^\circ\text{C}$ のジルコニアを熔融するのに低すぎるからである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、プラズマ溶射には、有害ガスを発生させやすい、プラズマからの紫外線が強い、粉塵が発生しやすい、溶射設備を手軽に持ち運びできないなどの問題がある。また、理由は明らかでないが、一般に、得られた皮膜の耐食性は、プラズマ溶射によるものよりもガスフレーム溶射によるもののほうが優れている。とは言え、ジルコニアは上記のとおり融点が高いので、その粉末をフレーム溶射などに適用すると、十分に熔融せず、一部未熔融状態で被覆されるべき素材に吹き付けられ、それによって気孔、特に貫通気孔を持つ皮膜となり、あるいは皮膜自体の粒子間の結合力や素材との結合力が弱いものとなって、耐食性、耐摩耗性、耐熱性などに問題を生じる。もっとも、ジルコニア粉末をサブミクロンの大きさにすれば、このように熱源温度が低くても十分に熔融させ、均質な気孔の少ない皮膜をうることができるが、その場合は、そのような粒度であっても供給設備によって経路を閉塞させずに安定して供給されるように、噴霧乾燥、転動造粒、流動造粒、攪拌造粒などによって造粒したものを分級調整する必要がある。

【0004】 しかし、造粒したものを分級調整するだけで閉塞や供給不良を避けることは不可能である。この供給がスムーズに行われないと、溶射層における粒界、結晶粒および気孔によって構成されている積層が不均質になったり、溶射1回ごとの皮膜の厚みが不均一になり、耐熱性、硬度、耐摩耗性、強度、耐食性などの点で劣った製品が得られることになる。

【0005】 本発明は、これらの問題の解決された、すなわち、プラズマ溶射法はもとよりガスフレーム溶射法に適用しても顆粒が熔融しやすく、しかも、流動性がよく、供給チューブ内で閉塞したり供給不良を起こすこと

のない溶射用ジルコニア粉末の提供を目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、軽装嵩密度が粉末の理論密度の $1/6 \sim 1/4$ であり、かつ、顆粒径 $25 \mu\text{m}$ 以下のものが $50 \text{ wt} \%$ 以上含まれている、溶射用ジルコニア粉末を要旨とするものである。

【0007】 この軽装嵩密度が低いほど、顆粒は壊れやすい構造をもつので、粉末供給中に搬送ガスにより顆粒が壊れて発生する微粉末が増加し、それが顆粒表面に付着し、装置との摩擦により静電気が発生し、パウダーチューブ内で微粉末が滞り、閉塞現象や供給不良を生じやすくなる。一方、軽装嵩密度が高いほど、顆粒が締まった構造をとり、熔融されにくい。また、当然、粒径の大きいものが多いほど熔融しにくい。ジルコニア粉末では、上記のように、軽装嵩密度を粉末の理論密度の $1/6 \sim 1/4$ とし、かつ、顆粒径 $25 \mu\text{m}$ 以下のものを $50 \text{ wt} \%$ 以上含ませたものとすることによって、顆粒がこわれにくくしたがって閉塞や供給不良を起こさず、かつ、ガスフレーム溶射法のように熱源の温度が低くても充分熔融するものとなるのである。

【0008】 この本発明の溶射用ジルコニア粉末は、噴霧乾燥法によって製造することができる。例えば、焼成によって安定化剤となる $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ などのアルカリ土類金属、 $\text{Y}$ 、 $\text{Ce}$ などの希土類元素などの化合物を含むジルコニア水和ゾルを噴霧乾燥して顆粒状のゲルを得、 $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ で仮焼し、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下に粉碎し、スラリーにし、 $500 \sim 2500 \text{ cP}$ に粘度調整し、 $100 \sim 1200^\circ\text{C}$ で仮焼するまたは乾燥することによって製造することができる。粘度調整ののち帯電防止剤を含んだ有機系バインダーを添加し、バインダーのガラス転移温度以下で乾燥すれば、溶射時バインダーが燃焼するのでいっそう熔融しやすいものとなる。

【0009】

【発明の効果】 以上の如く、本発明の溶射用ジルコニア粉末は、熱源の温度が低い溶射法に使用しても、溶射時に未熔融部分が生ぜず、搬送ガスによって壊されにくく、しかも流動性にすぐれており、そのため、内径 $2 \text{ m}$ 以下のパウダーチューブ内でも閉塞することなく、単位時間当たりの供給量を安定させることができる。それによって、均質な、付着効率の高い、耐熱性、硬度、耐摩耗性、強度、耐食性などに優れた溶射皮膜をうることができる。

【0010】 この粉末を耐食性などを必要とする箇所に溶射することによって、熱源の温度の低い溶射法ではジルコニアの皮膜を形成させることのできなかった素材の寿命の延長を期待することができる。

【0011】

【実施例】 以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。本発明はこれらの実施例により限定され

るものではない。

【0012】噴霧乾燥は、ディスク55mm、乾燥室直径1200mmの噴霧乾燥装置を用い、スラリーをローラーチューブポンプによって約1.5kg/hの流量で供給して行なった。

#### 【0013】実施例1

ZrO<sub>2</sub> 換算濃度50g/lのオキシ塩化ジルコニウム水溶液に酸化イットリウムをZrO<sub>2</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との合計に対して5wt%となるように添加し、還流下に加水分解率が90%になるまで加水分解し、ZrO<sub>2</sub> 換算濃度300g/lになるまで濃縮して水和ジルコニアゾルを得た。このゾルを乾燥してゲル粉末を得、大気雰囲気下で電気炉で850℃、保持時間2時間の条件で仮焼してジルコニア粉末をえ、振動ボールミルにより湿式粉碎して平均粒径0.7μmのスラリーとし、アクリル系バインダー（第一工業製薬製セラモPB72）を3wt%加え、増粘剤（サンノブコ製A-818）により1500cpに粘度を調整し、190℃の熱風中にアトマイザー回転数25000rpmで噴霧乾燥してY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> wt比 5/95、BET比表面積 14m<sup>2</sup>/g、結晶子径 270Å、平均顆粒径 26μm（25μm以下 48wt%）、軽装嵩密度 1.15g/cm<sup>3</sup>（理論密度 6.1g/cm<sup>3</sup>、）の部分安定化ジルコニアからなる球状造粒粉末を得た。

【0014】この粉末を更に大気雰囲気下で1200℃、保持2時間の条件により電気炉による熱処理によって溶射用粉末を得、溶射に供した。

#### 【0015】実施例2

球状造粒粉末の熱処理温度を1000℃とするほかは実施例1と同じ条件にして溶射粉末を得、溶射に供した。

#### 【0016】実施例3

酸化イットリウムの使用量をZrO<sub>2</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との合計に対して13.5wt%とし、バインダーを使用せず、粘度調整を濃度2wt%のアンモニア水によって行うほかは実施例1と同じ条件にして溶射粉末を得、溶射に供した。中間体の球状造粒粉末は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> wt比 13.5/86.5、BET比表面積値 22m<sup>2</sup>/g、結晶子径 219Å、平均顆粒径 29μm（25μm以下 45wt%）、軽装嵩密度 1.25g/cm<sup>3</sup>（理論密度 6.0g/cm<sup>3</sup>であった。

#### 【0017】実施例4

実施例3と同じ条件で得られたジルコニアスラリーに帯電防止剤を1wt%含んだポリビニルアルコールをバインダーとして5wt%添加し、増粘剤（サンノブコ製A-818）により1500cpに粘度を調整し、実施例1と同じ条件で噴霧乾燥して部分安定化ジルコニアからなる球状造粒粉末を得、これを溶射粉末として溶射に供した。

#### 【0018】比較例1

実施例1と同じ条件で得られたジルコニアスラリーを濃

度2wt%のアンモニア水によって2500cpに粘度調整し、実施例1に対してアトマイザー回転数10000rpmで噴霧乾燥して球状造粒粉末を得、これを溶射粉末として溶射に供した。

【0019】溶射開始後2～3分で波打ち現象を生じ、粉末の供給流量が変動し、試験片にごく薄い皮膜が形成されたが、物性が評価できるほどの厚みの皮膜が得られなかった。

#### 【0020】比較例2

比較例1と同様の方法により得た球状造粒粉末を実施例1と同じ条件で熱処理して溶射粉末をえ、溶射に供した。

【0021】比較例1と同じく、溶射開始後2～3分で波打ち現象を生じ、粉末の供給流量が変動し、試験片にごく薄い皮膜が形成されたが、物性が評価できるほどの厚みの皮膜が得られなかった。

#### 【0022】比較例3

実施例1と同じ条件でジルコニアスラリーを得、該スラリーを実施例4と同じ条件で粘度調整し、比較例1と同じ条件で噴霧乾燥して球状造粒粉末を得、これを溶射粉末として溶射に供した。

【0023】比較例1と同じく、溶射開始後2～3分で波打ち現象を生じ、粉末の供給流量が変動し、試験片にごく薄い皮膜が形成されたが、物性が評価できるほどの厚みの皮膜が得られなかった。

#### 【0024】比較例4

球状造粒粉末の熱処理温度を1300℃とするほかは実施例3と同じ条件にして溶射用粉末を得、溶射に供した。

【0025】パウダーチューブ内での閉塞現象は全く見られなく、粉末も安定供給された。しかし、顆粒が溶融されず、試験片には、ほとんど皮膜が形成されなかった。

【0026】以上の例で得られた溶射粉末の特性を表1に、その粉末の流れ性を表2に、およびその粉末の溶射皮膜の特性を表3に示す。

【0027】例中、溶射は、ガスフレイム溶射により50mm×60mm×5mm厚さのブラスト処理されたSUS304試験片に行なった（溶射機METCO社、熱源O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>）。粉末の流れ性は、内径2mmのガラスロートに粉末100ccを繰り返し流し、各回の流れ切る時間によって判定した。皮膜の評価は、溶射皮膜断面を顕微鏡で観察して行なった（○：気孔の少ない皮膜が形成された、×：皮膜が形成されなかった）。肉眼による試験片上の皮膜の形成の観察もおこなった（○：皮膜が形成された、×：皮膜が形成されなかった）。皮膜の硬度は、マイクロビッカース硬度計により、試験荷重200g、負荷時間10秒の条件で行なった。耐熱衝撃性は、JIS H 8666のセラミック溶射試験方法およびJIS H 8304の品質規格による熱衝撃

試験に基いて、試験片を電気炉で900℃に加熱し、水中に投じて冷却するという操作を10回繰り返すことにより行なった(○:まったく剥離しない、×:測定し\*ていない)。

[0028]

表1 溶射粉末の特性

番号	平均顆粒径 $\mu\text{m}$	25 $\mu\text{m}$ 以下のものの割合 wt%	軽装嵩密度/理論密度 wt比
実施例			
1	21	59	1/4.10
2	25	50	1/5.45
3	27	50	1/4.85
4	27	52	1/4.80
比較例			
1	58	3	1/6.00
2	52	5	1/3.80
3	55	4	1/5.10
4	21	59	1/3.95

表2 粉末100ccの流動時間(秒)

番号	1回目	2回目	3回目
実施例			
1	74.2	74.4	75.0
2	80.4	80.0	81.2
3	82.5	82.6	83.0
4	88.5	89.6	88.8
比較例			
1	56.0	58.8	56.4
2	48.2	48.4	48.4
3	52.5	53.6	52.8
4	75.2	75.4	75.2

[0029]

表3 溶射皮膜の特性

番号	皮膜の評価		耐熱衝撃性	硬度Hv
	顕微鏡	肉眼		
実施例				
1	○	○	○	520
2	○	○	○	650
3	○	○	○	620
4	○	○	○	700
比較例				
1	×	×	×	測定不能
2	×	×	×	測定不能
3	×	×	×	測定不能
4	×	×	×	測定不能